

## 입상점토광물에 대한 염료폐수의 흡착

이택혁, 윤국중, 김선태  
배재대학교 자연과학대학 화학과

### Adsorption Behavior of Organic Dye on Granular Clay

Tack-Hyuck Lee, Guk-Jung Youn and Seon-Tae Kim  
Department of Chemistry, Pai Chai University  
Taejeon, Korea

#### Abstract

Granular clay minerals for adsorption of the organic dye prepared a Na-Bentonite and optimum condition calcined temperature 700°C and polyvinyl alcohol quantity was 25%.

Granular clay mineral stable range was pH3 to pH 9 and specific area was 83m<sup>2</sup>/g.

The adsorption of the organic dye on the Granular clay mineral showed result good adsorption with acid medium and then enthalpy was - 3.36 ~ - 0.84 kcal/mol. It was exhibit typical physical adsorption.

#### 국문 요약

점토광물은 첨단소재용 원료로서 석유, 펄프, 비료, 점결제와 페인트등 사용분야가 다양한 광물이며, 이러한 천연 점토광물을 비교적 간단하게 처리하여 체내에 농축되면 독성 피해를 일으키는 염료 폐수의 흡착처리 및 흡착 메커니즘에 대해서 조사하였다.

그 결과 유기염료를 흡착처리하기 위한 입상 점토광물제조의 최적조건은 굽기온도 700°C 이며, 점결제인 polyvinyl alcohol 의 량은 25% 이었다. 제조된 입상 점토광물의 pH는 중성이었고 산성 매디움에서의 안정한 pH의 범위는 3~9 사이였고, 비표면적은 83m<sup>2</sup>/g 이었다.

제조된 입상점토광물에 대한 유기염료의 흡착량은 산성 매디움에서 좋은 흡착결과를 보였고, 이때 흡착엔탈피는 -3.36~-0.84 kcal/mol 로 전형적인 물리흡착임을 나타내었다.

## I. 서 론

하천의 수자원은 산업폐수 및 농약의 과다 사용으로 인하여 심각하게 오염되고 있으며 폐수에 함유된 유기물은 암이나 기형을 발생시키고, 돌연변이를 일으키게 하는 등의 많은 질병을 유발하는 유해한 물질이다. 이러한 유기물은 수자원에 다량 함유되어 있지만, 이들을 제거하기란 용이하지 않다. 특히 염료 폐수는 미량이라도 체내에 농축되면 독성 피해를 일으킨다. 이러한 염료폐수는 다양한 제조공정에 의한 산 알카리 여액, 착색 여액 및 중금속 여액과 같은 다양한 유·무기폐수를 발생하며, 폐수의 양과 성상이 시간에 따라 변화가 크며 화학적 산소요구량(C.O.D)과 생물학적 산소요구량(B.O.D)이 1.5~5.6 범위에 있는 난 분해성 폐수로 염료, 계면활성제, 휘발성 유기물들 같은 생물학적으로 분해가 어려운 성분들을 많이 포함하고 있다.

점토광물은 첨단 소재용 원료로서 그 활용도가 크게 기대되는 광물이며 전 세계적으로 매장량이 비교적 풍부한 자원중의 하나이다. 따라서 이러한 점토광물의 활용성을 극대화하기 위한 고부가가치화에 대한 연구는 활발히 수행되어 왔으며, 그 응용분야는 석유, 펄프, 비료, 점결제와 페인트등 각종 산업분야에서 다양하게 이용되고 있으나, 점토광물을 이용한 폐수의 흡착처리에 대한 연구는 많지 않은 상태이다.

수용액 중에 존재하는 유기 오염물들을 제거하기 위한 기존의 물리 화학적 처리법으로는 활성탄 흡착이 많이 이용되어 왔으나, 활성탄은 비교적 가격이 고가이며 오염물질을 선택적으로 제거 할 수 없는 단점이 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해 친수성 점토를 흡착제로 사용한 연구는 1980년대부터 팽윤도가 매우 큰 스멕타이트(smectite) 및 몬모릴나이트(montmorillonite)등의 점토광물에 대한 금속이온 및 유기물의 흡착에 관한 연구가 미국, 동유럽 국가 및 일본 등에서 활발히 수행되어 왔는데, Ca-형, Na-형의 벤토나이트 형태의 이온교환 반응을 이용한 것과 친수성 점토를 친 유기성으로 전환하여 유기물제거에 이용하는 연구가 진행되고 있다.

이러한 연구들을 살펴보면 Annabi-Bergaya들은<sup>(1)</sup> smectite에 대한 methanol의 흡착시 이온교환성 양이온의 역할에 대해 조사하였고, Vicente들은<sup>(2)</sup> smectite와 유기물 의약품인 N-methyl-8-hydroxy-quinoline methyl sulfate 사이에서의 상호작용을 알아보고자 X-ray로 특성을 분석한 결과, 유기 분자가 스멕타이트(smectite)층 사이의 공간(interlayer space)에 흡착되며 이들 사이의 흡착 메카니즘은 양이온 교환임을 밝혔다. Mortland들은<sup>(3)</sup> a-saturatedclay를 선택하여 여기에 Hexadecyl trimethylammonium (HDTMA), hexadecylpyridium(HDPY), trimethylphenyl ammonium(TMPA), trimethylphenylammonium(TMA)등의 유기 양이온으로 처리하여 각각의 점

토-유기물 착물을 제조한 다음 폐수중의 페놀 및 클로로포름을 흡착 처리하기 위한 흡착제에 관하여 연구하였다.

Leemput들은<sup>(4)</sup> mono- 및 biprotonated 1,4-Diazobicyclo(2,2,2)-octane을 치환시킨 Na-smectite의 표면성질에 대하여 연구하였다. Barrer들<sup>(5)</sup> 과, Knudson<sup>(6)</sup>들은 triethylene diamine cobalt(III)와 같은 양이온 착물에 대한 흡착에 대하여 연구하였으며, Mortland<sup>(7)</sup>와 Berkheiser들<sup>(8)</sup>은 1,4-Diazobicyclo(2,2,2)octane(DABCO)를 Barrer들<sup>(9,10)</sup>과 McBride들<sup>(11)</sup>은  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ 와 같은 유기양이온에서의 흡착을 시도하였다.

Cadena는<sup>(12)</sup> 유기 벤토나이트를 사용하여 유기물의 선택적 흡착과 특정오염물질의 제거가 가능함을 보였다. 또한 알짜 음 전하를 띠는 점토를 아민 양이온을 이용하여 친 유기성으로 전환하여 양이온 염료와 음이온 염료를 유기 점토에 흡착시켰다. 그러나 이러한 연구들에서의 점토광물 흡착제 제조 과정에서 다양한 2차 오염이 수반되는 문제를 안고 있다.

따라서 본 연구에서는 2차 오염이 거의 없는 천연 점토광물을 비교적 간단한 처리에 의하여 광물이 가지는 본래의 특성을 최적화 하고자 하였다. 또한 점토의 콜로이드화에 의한 배수성을 개선하여 연속 흐름법에 이용할 수 있는 입상점토광물을 제조하고, 염료의 흡착처리와 그 흡착 메카니즘에 대하여 조사하고자 하였다.

## II. 실험

### A. 측정기기 및 실험기구

#### 1. 측정기기

본 연구에서 점토광물들의 물리 화학적 성질들의 분석에는 Philips사의 XL30S FEG 전자주사 현미경(Scanning Electron Microscope)과 기공크기 및 비표면적의 분석에는 Micromeritics사의 ASAP-2400 Accelerated surface area Porosimetry를 사용하였으며, 금속 원소의 분석은 AAS를 사용하였다.

염료의 정량분석은 Shimazu사의 UV 2501PC Spectrophotometer를 사용하였다. 용액의 pH는 Orion사의 920 pH meter를 사용하여 측정하였다.

## 2. 실험기구

배치법에 의한 흡착 과 염료의 안정성을 조사하기 위하여서는 EYELA 사의 항온수 조진탕기를 사용하였으며, 이때 사용한 시료용기는 teflon septum마개가 달린 25ml와 50ml 시약병이었다.

또한 입상 점토광물 제조시 사용한 전기로는 EYELA 사의 TMF 3200형 furnace 이었다.

## B. 흡착제 및 시약

### 1. 점토광물

본 실험에서 사용한 점토는 Werner Felicetti 사의 Na-Bentonite를 통상적인 정제 방법으로 무기물 및 유기물을 제거한후 60℃ 오븐에서 건조한후 50℃ 진공 오븐에 보관하여 사용하였다.

### 2. 비교실험을 위한 흡착제

입상점토와 염료폐수의 흡착거동을 비교하기 위하여 선택한 흡착제는 Sigma 사의 20~60 mesh의 다공성 입상형 점토, carboxy methyl cellulose(medium mesh, CEC 0.71meq/g), Amberlite(100-200mesh), Zeolite(10 $\mu$ m), cellulose(50 $\mu$ m)를 선택하였으며, 활성탄 (100 mesh이하)은 Aldrich사 제품을 선택하였다.

선택한 흡착제는 통상적인 방법으로 정제한 후 60℃ 오븐에서 건조한 후 50℃ 진공 오븐에 보관하여 사용하였다.

### 3. 시 약

본 실험에서 선택한 염료 C.I Acid Violet-49, C.I Acid Blue-90, C.I Acid Blue-9, C.I Acid Red-92, C.I Acid Yellow-42 는 Orient 사 제품을 사용하였으며, 점결제로서는 비누 화값이 99~100mol%인 SHOWA화학사의 polyvinyl alcohol을 사용하였다. 그외의 시약 들은 특급 내지 1급 시약으로 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 모든 용액을 조제 하는 데 사용한 물은 HPLC용 순수를 사용하였다.

## C. 실험 법

### 1. 입상점토광물의 제조

분말형의 Na-Bentonite 적당량을 비이커에 취한 다음 여기에 증류수 와 점결제 polyvinyl alcohol을 넣고 열자기교반기에서 70℃를 유지하면서 24 시간 동안 혼합시켜 점결제가 Na-Bentonite에 골고루 침투하도록 한 후, 과량의 수분을 제거 한다. 과량의 수분이 제거된 시료를 도가니에 넣고 700℃ 전기로에서 3시간 동안 굽는다. 제조된 입상 점토는 불순물을 제거하기 위해 일정량의 입상점토광물을 1L 병에 넣은 다음 여기에 증류수를 넣고 밀봉한 후 항온수조진탕기 에서 4시간 이상 진탕시켜 무기 불순물을 제거하고, Soxhlet 장치에서 24 시간 동안 아세톤으로 환류하여 유기물을 제거하였다.

이와 같이 정제된 입상점토광물을 60℃ 오븐에서 건조한 후 50℃ 진공 오븐에 보관 하여 사용하였다.

### 2. 점토광물의 분석

#### 1) pH 측정

비이커에 시료 10g을 취하고 증류수 25ml를 가하여 잘 저어준 다음 1 시간 후 pH meter를 사용하여 pH를 측정하였다.

그러나 Na-Bentonite 시료의 경우는 물과 접촉시 겔상태로 변하므로 약간의 증류수를 가하여 측정하였다.

#### 2) 기공 크기 와 비표면적 측정

일정량의 시료를 취하여 accelerated surface area and porosimetry 기기를 사용하여 BET 방법으로 측정하였다.

#### 3) 화학조성 분석

SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO, H<sub>2</sub>O들의 화학조성분석은 표준 광물 및 금속 분석법<sup>(13)</sup>에 따라 분석하였다.

### 3. 입상점토광물의 안정성

제조된 입상점토광물 일정량을 취하여 50mL시약병에 넣고 0.5N~0.005N HCl 용액을 가한 다음 진탕기에서 12시간 진탕 후 여과하여 조성을 분석하였다.

#### 4. 염료의 안정성

염료를 일정량 취하여 pH를 조절한 완충용액을 가한 후 24 시간 방치한 후 용액의 상태를 분광광도계로 측정하였다.

#### 5. 염료의 흡착

정제된 입상점토광물을 일정량 취하여 20mL 시약병에 넣고 일정한 농도의 염료용액 20mL를 가한 후 밀봉하여 항온수조진탕기로 충분히 진탕하였다. 이때 용액 중에 흡착되지 않고 남아있는 염료의 농도를 분광광도계로 측정하여 분포계수를 구하였다.

#### 6. 흡착엔탈피 측정

흡착엔탈피는 298K와 308K 에서 Gustafson 등이 유도한 흡착엔탈피 계산식<sup>(14)</sup> 으로 계산하였다.

$$\Delta H = \frac{2.303RT_2T_1}{(T_2-T_1)} (\log K_{d2} - \log K_{d1})$$

### Ⅲ. 결과 및 고찰

#### A 입상 점토광물의 제조

##### 1. 굽기온도의 영향

입상 점토광물의 제조를 위하여 점결제의 양을 25%(w/w) 첨가하고 굽기온도를 50 0℃이상에서 구운결과 굽기온도가 600℃이하에서는 점결제로 사용한 polyvinyl alcohol 이 완전하게 연소가 일어나지 않았으며, 900℃이상에서는 입상 점토광물의 구조가 파괴되어 분말로 변하여 입상 점토광물을 제조할 수가 없었다. 그러므로 본 실험에서는 굽기온도를 안정온도인 700℃로 결정하여 입상 점토광물을 제조하였다.

##### 2. 점결제의 영향

제조된 입상 점토광물의 기공크기와 비표면적을 측정한 결과를 Tale 1 에 보였다. Table 1 에서 보듯이 비표면적은 점결제의 양이 20%이상에서 83 m<sup>2</sup>/g으로 안정한 값

을 보였다. 따라서 본 실험에서는 점결제의 양을 25%로 조정하여 입상 점토광물을 제조하였다.

Table 1. Surface Area and Pore Size of Some Granular Clay

Amount of Polyvinyl alcohol (%)	Surface area m <sup>2</sup> /g	Pore size (Å)
5	75.6	121.7
10	77.4	118.6
15	81.9	109.2
20	83.0	110.1
25	83.2	110.2
30	83.2	110.4
40	83.2	110.6
50	83.3	110.7
60	83.2	110.6

## B. 분말형 및 제조된 입상 점토광물의 특성

분말형 점토광물, 비교흡착제로 사용한 입상형 점토광물과 제조된 입상 점토광물의 물리, 화학적 특성을 비교 분석하기 위하여 수행된 분석방법은 화학조성 분석, 수용액에서의 반응성, pH, 주사전자현미경 분석, 기공의 크기, 및 비표면적을 측정하였다.

### 1. 점토광물의 조성

대상 시료들의 화학조성을 알아보고자 점토광물의 주성분인 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O들의 함량을 화학적 분석방법에 의해 정량 하였는데, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보면 제조된 입상점토 광물과 Na-Bentonite의 조성이 같음을 알 수 있었다.

제조된 입상점토 광물과 Na-Bentonite 시료에 대한 수용액에서의 반응성을 실험해본 결과 Na-Bentonite 시료와 점결제를 사용하지 않은 Bentonite를 물과 접촉시켰을 경우 예측한대로의 팽윤성을 나타낸 반면, 입상형 시료는 물과 접촉시켰을 때 분말형 Bentonite와의 경우와는 달리 영김 현상 없이 빨리 가라앉는 현상을 나타내었다. 이와

같은 이유는 물분자가 시료의 화학 구조 속에 침투하지 못하고 시료가 가지고 있는 기공에만 물이 침투하여 팽윤되기 때문이다.

Table 2. Chemical Composition of Na-Bentonite and Granular Clay \*

Element	Na-Bentonite Clay (w/w %)	0% -60% Granular Clay (w/w %)
SiO <sub>2</sub>	58.9	58.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.8	34.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	2.7
CaO	0.2	0.2
MgO	0.7	0.7
TiO <sub>2</sub>	1.2	1.2
K <sub>2</sub> O	1.3	1.3
Na <sub>2</sub> O	0.1	0.1
MnO	0.1	0.1
H <sub>2</sub> O	0.1	0.1

## 2. 수용액에서의 pH

수용액에서 pH를 측정된 결과, 분말형 시료인 Na-Bentonite와 굵기 처리한 점토광물은 각각 10.2, 8.7의 염기성을 나타내는 반면, 물에 가라앉는 현상을 보이는 입상형은 pH가 6.8인 중성상태로 나타났다.

## 3. 전자주사 현미경 실험

입상형 점토광물의 전자주사현미경 사진은 Fig. 1과 같다. Fig. 1에 보듯이 제조된 입상점토 광물은 커다란 기공의 형성을 보이며 조직이 영성한 솜 모양을 하고 있음을 알 수 있었다.

## C. 입상 점토광물의 안정성

수용액에 존재하는 염료를 흡착처리하기 위한 흡착제로서의 전제조건은 여러 가지 수용액 매디움에서 흡착제가 안정하게 유지되어야 한다. 일반적인 이온교환수지, 킬레이트수지, 고분자수지 등은 산-염기 매디움 및, 유기용매 매디움에서 안정하다. 따라서 본 연구에서 선택한 입상 점토광물의 수용액에서의 안정성을 조사하고자 수용액의



HCl 농도를 0.005N 에서 0.5N 까지 변화시키면서 산 용액에서의 용해도를 측정하여 얻은 결과를 Table 3에 보였다.

Table 3에서 보듯이 HCl 농도가 증가할수록 전체적으로 구성성분의 용해도가 다소 증가하는 경향을 보이며, 특히  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ 인 경우는 0.05N HCl 용액에서 용해도가 크게 증가하였다. 그러나 0.01N 농도 이하에서는 용해도에 따른 영향이 입상 점토광물은 시료자체 조성에는 큰 변화를 미치지 못하는 것으로 판단되어 실험결과로부터 염료의 흡착실험의 최적조건을 pH 3이상으로 하였다.

#### D. 염료의 안정성

일반적인 산성염료는 알카리성에서 분해되므로 본 연구에서 선택한 염료를 . pH 6, 7, 8, 9, 10 의 완충용액을 첨가하여 실험한 결과 C.I Acid Violet-49, C.I Acid Blue-90, C.I Acid Blue-9의 경우 pH 9 이상에서 변색현상이 발생하는 것으로 나타났으며, C.I Acid Yellow-42, C.I Acid Red-92는 pH 7이상에서 변색현상이 나타났다.

그러므로 이 결과에 따라 입상점토광물에서의 염료의 흡착실험에서의 최적 pH 범위를 결정하였다.

Fig. 1. SEM of 25%- granular clay

Table 3. Concentrations of Dissolved Inorganic Oxides in Various HCl Medium for Granular Clay

	HCl Medium					
	Normal	0.005N	0.01N	0.05N	0.1N	0.5N
	(w/w%)					
SiO <sub>2</sub>	58.9	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.8	0.04	0.11	0.23	0.26	0.33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	0.001	0.002	0.03	0.03	0.03
MgO	0.7	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04
K <sub>2</sub> O	1.3	0.17	0.13	0.11	0.13	0.17
Na <sub>2</sub> O	0.1	0.1	0.11	0.1	0.1	0.1
CaO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.4

### E. 입상 점토광물에 의한 유기 염료의 흡착

입상점토광물에 대한 염료의 흡착평형에 미치는 인자들은 평형에 도달하는 시간, pH, 입상 점토광물의 양, 염료의 농도 및 온도의 변화들이다. 본 실험에서는 C. I Acid Violet-49를 선택하여 흡착에 영향을 미치는 인자들을 조사하여 최적조건을 결정하고, 그 결과를 나머지 시료에도 적용하였다.

#### 1. 진탕시간의 영향

염료 C. I Acid Violet-49가 입상 점토광물에 흡착평형을 이루는 시간을 알기 위하여 진탕 시간을 15분에서 3시간까지 변화시키면서 입상 점토광물에 대한 C. I Acid Violet-49의 흡착량을 조사하였는데 그 결과는 Table 4와 같다. Table 4에서 보듯이 120분이면 평형에 도달하였으나 이후 실험에서는 충분히 평형에 도달하도록 3시간 이상 진탕하였다. 이 때의 흡착실험의 온도는 표준상태인 298K에서 수행하였다

#### 2. pH 의 영향

염료가 입상 점토광물에 대한 흡착평형의 최적 pH를 조사하기 위하여 pH를 3에서 10까지 변화시키면서 입상

Table 4. Effect of Shaking Time on Adsorption C.I Acid Violet 49 by Granular Clay\*

Time Min	Adsorption amount Violet-49 10-3mmol/g
15	6.79
30	8.56
60	10.64
90	11.81
120	12.61
150	12.61
180	12.61

\*Taken amount of Granular Clay: 500mg; amount of dye :  
 $9.56 \times 10^{-3}$  mmol; total volume of solution : 20ml;  
 shaking time : 3hrs.; Temp.: 298K.

Table 5. Adsorption Amount of Dye on Granular Clay pH Variation \*

PH	Adsorption amount(10-3mmol/g)				
	C.I Acid Violet-49	C.I Acid Blue-90	C.I Acid Blue-9	C.I Acid Red-92	C.I Acid Yellow-42
3	12.61	8.78	3.01	-	0.57
4	12.55	8.72	2.77	-	0.45
5	12.47	8.57	2.48	-	0.21
6	12.16	8.48	2.26	0.45	0.17
7	11.94	8.41	2.13	0.27	0.08
8	11.70	8.36	2.02	-	-
9	11.51	8.32	1.91	-	-

\*Taken amount of Granular Clay : 500mg; amount of Acid  
 Violet-49 :  $9.56 \times 10^{-3}$  mmol; Acid blue-90 :  $1.76 \times 10^{-2}$   
 mmol; Acid Blue-9 :  $3.15 \times 10^{-3}$  mmol; Acid Red-92 :  
 $2.41 \times 10^{-4}$  mmol; Acid Yellow-42 :  $1.32 \times 10^{-3}$  mmol, total  
 Volume of solution: 20ml; shaking time : 3hrs.; Temp.: 298K.

점토광물에 대한 염료의 흡착량을 조사하였는데 그 결과는 Table 5 과 같다. Table 5에서 보듯이 산성 영역에서의 흡착량이 큰 것으로 나타났다. pH 10이상에서는 염료의 안정성의 문제가 발생되므로 pH 3과 pH 9사이에서 실험하였고, 이 때 흡착실험의

온도는 표준상태인 298K에서 실험하였으며, C. I Acid Violet-49의 농도는 최대흡착량을 고려하여  $1.91 \times 10^{-2}$  mmol/g으로 조정하였다.

### 3. 입상 점토광물의 영향

입상점토광물의 양의 변화에 따른 C.I Acid Violet-49의 분포계수를 측정하였는데, 그 결과는 Table 6과 같다. Table 6에서 보듯이 입상점토 광물의 양이 400mg 이상이면 일정한  $K_d$  값을 보인다. 그러나 본 실험에서는 실험의 편의성을 고려하여 입상점토 광물의 양을 500mg으로 조정하여 실험하였다.

Table 6. Effect of Amount Granular Clay on Adsorption of C.I acid violet-49 \*

Granular Clay Amount (mg)	$K_d$
100	4.32
200	2.87
300	2.05
400	1.99
500	1.99
700	1.99
1000	1.99
1500	1.99

\*Taken amount of dye :  $1.91 \times 10^{-2}$ mmol; total volume of solution : 20mL; shaking time : 3hrs. ; Temp. : 298K.

### 4. 시료농도의 영향

입상 점토광물의 양을 500mg으로 고정하고 C. I Acid Violet-49의 농도변화에 따른 영향을 조사하였다. Table 7에서 보듯이 C. I Acid Violet-49 양이  $4.75 \times 10^{-2}$ mmol 이상에서 일정한 흡착량을 보인다.

Table 7 Effect of Violet-49 Concentration on Adsorption by Granular Clay\*

Dye amount (10-2mmol/g)	Adsorption amount (10-2mmol/g)
0.16	0.31
0.32	0.59
0.48	0.83
0.63	1.01
1.59	1.41
4.75	1.91
6.34	1.91

\*Taken amount of Granular Clay : 500mg; total volume of solution:20ml; shaking time: 3hrs.; Temp.: 298K.

5. 최대흡착량의 결정

입상 점토광물의 최대흡착량은 입상 점토광물의 양을 500mg으로 고정하고 C. I Acid Violet-49의 농도변화에 따른 흡착량을 결정하였다.

C. I Acid Violet-49의 농도를 증가시켜도 더 이상 흡착량이 증가하지 않는 점을 최대 흡착량으로 하였다. 이 결과를 Table 8에 보였다. Table 8에서 보면 염료의 구조가 흡착에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있으며 이것은 염료의 구조 중 aromatic 구조에 다른 치환기가 치환된 염료는 입상 점토 광물에 대한 흡착에 방해될 받음을 알 수 있다. 이 결과는 F. Lopez<sup>(15)</sup> 등의 결과와 일치한다.

Table 8. Adsorption Amount of Acid Dye by Granular Clay \*

Dye	Adsorption amount (10-3mmol)
Acid Violet-49	19.12 (pH 3)
Acid Blue-90(Brilliant Blue G)	17.28 (pH 3)
Acid Blue-9 (Erioglaurine)	6.11 (pH 3)
Acid Red-92 (Phloxine B)	0.45 (pH 6)
Acid Yellow-42	2.70 (pH 3)

\*Taken amount of Granular Clay:500mg; amount of Acid Violet-49 :  $6.34 \times 10^{-2}$ mmol; Acid blue-90 :  $5.85 \times 10^{-2}$ mmol; Acid blue-9 :  $2.52 \times 10^{-2}$ mmol ; Acid

Red-92 :  $1.81 \times 10^{-2}$  mmol; Acid Yellow-42 :  
 $1.98 \times 10^{-2}$  mmol ; total volume of solution: 20ml; shaking  
 time : 3hrs.; Temp.: 298K.

입상 점토광물의 C. I Acid Violet-49 흡착량을 비교하기 위해 같은 조건에서 여러가지 흡착제에 대한 C. I Acid Violet-49 흡착량을 조사하여 본 결과 Table 9와 같다. Table 9에서 보듯이 활성탄은 입상 점토 광물과 비슷한 흡착량을 보인다. 한편 다른 흡착제의 흡착량은 입상 점토광물과 큰 차이를 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서 입상 점토 광물은 염료 폐수의 흡착처리에 활성탄을 대치하여 사용할 수 있을 것이라 생각된다.

Table 9. Adsorption Amount of Acid Violet-49 by Adsorbent \*

Adsorbent	Adsorption amount (mmol/g)
Amberlite	$3.78 \times 10^{-3}$
Cmc	$1.26 \times 10^{-3}$
Cellulose	$1.01 \times 10^{-3}$
Zeolite	$0.76 \times 10^{-3}$
XAD-8	$1.51 \times 10^{-3}$
Granular Clay	$12.61 \times 10^{-3}$
Activated Carbon	$18.85 \times 10^{-3}$

\*Take amount of granular clay : 500mg; taken amount dye :  
 acid Violet-49 :  $9.56 \times 10^{-3}$  mmol; total volume of solution :  
 20mL; shaking time : 3hrs.; Temp. : 298K.

F. 흡착엔탈피 측정

본 연구에서 선택한 입상 점토광물에 대한 염료 의 흡착엔탈피를 298K와 308K 온도영역에서 측정하여 얻은 결과를 Table 10에 나타내었는데 흡착엔탈피(-ΔH)값은 298K와 308K온도에서 3.36~0.84 kcal/mol 이었다.

이와 같은 흡착엔탈피는 일반적인 흡착엔탈피 값과 비교하여 볼 때 물리적 흡착으로 판단된다.

Table 10. Adsorption Enthalpy of Dye on Granular Clay

Dye	Temp. (K)	log Kd	- $\Delta H$ (kcal/mol)
Acid violet-49	298	0.30	2.52
	308	0.24	
Acid blue-90	298	0.28	2.10
	308	0.23	
Acid blue-9	298	0.06	3.36
	308	-0.02	
Acid red-92	298	0.03	0.84
	308	0.01	
Acid yellow-42	298	0.02	0.84
	308	0.00	

#### IV. 결 론

유기염료의 흡착을 위한 입상점토 광물을 최적조건에서 제조하고, 제조된 입상점토 광물에 대한 유기염료의 흡착거동을 조사한 결과 다음과 같다.

1. 입상 점토광물 제조의 최적조건은 점결제의 양이 25%, 굽는온도는 700℃였다.
2. 입상 점토광물의 비표면적은 83m<sup>2</sup>/g(100~200mesh)이고, pH 는 6.8이었다.
3. 제조된 입상점토 광물은 pH 3~9 사이에서 안정하였다.
4. SEM 관찰결과 제조된 입상 점토광물은 커다란 기공형성을 나타내었다.
5. 제조된 입상 점토광물에 대한 유기염료의 흡착은 산성메디움에서 흡착량이 크게 나타났다.
6. 제조된 입상 점토광물에 대한 유기염료의 흡착엔탈피(- $\Delta H$ )는 3.36~0.84 kcal/mol 로 전형적인 물리적 흡착임을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 논문은 2000년도 배재대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행된 연구의 일부로 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. Annabi-Bergaya, F. *Clay and Clay Minerals*, 1980, 15: 219.
2. Vicent, M.A. *Clay and Clay Minerals*, 1989, 37: 157.
3. Mortland, M.: Shaobal, S. : Boyd, S. A. *Clay and Clay Minerals*, 1986, 34: 581.
4. Leemput, L. V. *Clay and Clay Minerals*, 1983, 31: 263.
5. Barrer, R. M. and Jones, D.L Chemistry of soil minerals. Part X. Shape-selectivesorbent derived from fluor-hectorites: *J. Chem. Soc.* 1971, 16: 2594.
6. Knudson, M. I., Jr. and McAtee, J. L., Jr. The effect of cation exchange of tris(ethylenediamine)cobalt(III) for sodium on nitrogen sorption by monmorillonite: *Clay and Clay Minerals*, 1973, 21: 19.
7. Mortland, M. M. : Berkheiser, V. E. *Clay and Clay Minerals* 1976, 24: 60.
8. Shabatai, J., Frydman, N., and Lazar, R. Synthesis and catalytic properties of a 1,4-Dianobicyclo(2,2,2)octane-montmorillonite system-a novel type of molecular sieve: *Proc. 6th Int. Congr. on Catalysis*, 1976, Vol. 2.
9. Barrer, R. M. and McLeod, D.M. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkylammonium monmorillonites: *Trans. Faraday Soc.* 1955, 51: 1290.
10. Barrer, R.M. and Brummer, K. Relation between partial ion exchange and interlamellar sorption in alkylammonium montmorillonites: *Trans. Faraday Soc.* 1963, 51: 1290.
11. McBride, M.B. and Mortland, M.M. Surface properties of mixed Cu(II)-tetraalkylammonium montmorillonite: *Clay Miner.* 1975, 10: 357.
12. Cadena. F., "Use of tailored bentonite for selective removal of organic pollutants, *J. Environ. Eng.*, 1981, 115: 756.
13. 표준광물 및 금속분석법, 홍성만, 이승이. 1988
14. Guatafson, R. L. : Albright, J. : Heisler, J, A. : Reid jr, O. T. *Ind. Eng. Chem. Res. Develop.* 1968, 7: 107.
14. F. Lopez Arbeloa, T. Lopez Arbeloa, and I. Lopez Arberoa, *J. Colloid and interface science*, 1977, 187: 105.